



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

● **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 62 814 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 F 4/642**  
C 08 F 10/00

⑰ Aktenzeichen: 199 62 814.9  
⑱ Anmeldetag: 23. 12. 1999  
④③ Offenlegungstag: 28. 6. 2001

**DE 199 62 814 A 1**

⑦① Anmelder:  
Targor GmbH, 55116 Mainz, DE

⑦② Erfinder:  
Kratzer, Roland, Dr., 65830 Kriftel, DE; Fritze,  
Cornelia, Dr., 60529 Frankfurt, DE; Schottek, Jörg,  
Dr., 60486 Frankfurt, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Neues Katalysatorsystem und dessen Verwendung  
⑤⑦ Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem, enthaltend mindestens ein Metallocen, mindestens ein Cokatalysator, mindestens ein Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuß eingesetzt werden muß, als Cokatalysator verzichtet werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt wird.

**DE 199 62 814 A 1**

**Best Available Copy**



Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen, mindestens ein Cokatalysator, mindestens ein Trägermaterial und gegebenenfalls weitere Organometallverbindungen.

Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden, wobei auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO), das üblicherweise in hohem Überschuß eingesetzt werden muß, als Cokatalysator verzichtet werden kann und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymorphologie erzielt wird. Darüber hinaus wird die Verwendung von Einsatzstoffen vermieden, die potentiell toxisch sein könnten.

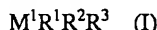
Eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren fordert eine Heterogenisierung des Katalysatorsystems, um eine entsprechende Morphologie des resultierenden Polymers zu gewährleisten. Dabei erweist es sich als vorteilhaft, Komponenten des Katalysatorsystems kovalent an den Träger zu binden, um so das "Ausbluten" der Wirkkomponente vom Träger und damit die Verschlechterung der Polymorphologie zu vermeiden.

Eine Reihe von Patenten (siehe z. B. WO-96/23005, DE-A 198 04 970, DE-A 197 44 102, DE-A 197 57 540) beschreibt Katalysatorsysteme in welchen der Cokatalysator, eine Elementorganische Verbindung, unter Ausbildung eines Ammoniumsalzes kovalent an das Trägermaterial gebunden wird. Nachteil dieser Systeme: sie arbeiten bevorzugt mit tertiären Anilinen als organischen Basen, Verbindungen die aufgrund ihres möglicherweise toxischen bzw. gentoxischen Potentials besondere Schutzmaßnahmen in der Katalysatorherstellung erfordern.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Katalysatorsystem basierend auf der kovalenten Trägerung eines Cokatalysators zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Stands der Technik vermeidet. Basierend auf einer speziellen Klasse von toxikologisch unbedenklichen Lewis-Basen ließ sich ein Katalysatorsystem entwickeln, das in unerwarteter Weise hohe Polymerisationsaktivitäten und eine gute Polymorphologie ermöglicht.

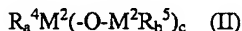
Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält

- a) mindestens ein Metallocen,
- b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,

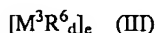


worin

- M<sup>1</sup> für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl-, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenaryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> über C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt und wobei die Verbindungen Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Methylphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-Dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Tri(p-tolyl)phosphin, Diphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin, Trimethylphosphite, 1,9-N,N,N,N-tetramethyl-1,8-naphthalenediamine, Chinolin, Decyldi(methyl)amin, Dodecyldi(methyl)amin, Tetracyldi(methyl)amin, Hexacyldi(methyl)amin, Octacyldi(methyl)amin, Eicosyldi(methyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Methyldi(tetradecyl)amin, Ethyldi(hexadecyl)amin, Methyldi(octadecyl)amin, Methyldi(eicosyl)amin, Decyldi(n-butyl)amin, Methyldi(decyl)amin, Dodecyldi(decyl)amin, Octacyldi(decyl)amin, N,N-Didodecylanilin, N-methyl-N-dodecylanilin, N,N-di(octadecyl)(2,4,6-trimethylaniliniumamin, Cyclohexyldi(dodecyl)amin, Methyldi(dodecyl)amin, Di(i-propyl)amin, Dicyclohexylamin ausgenommen sind,
- c) mindestens einen Träger,
- d) mindestens eine Elementorganische Verbindung, die aus Einheiten der Formel II



- worin R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenalkylaryl sind oder R<sup>4</sup> kann eine -OSiR<sub>3</sub>-Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R<sup>5</sup> haben,
- M<sup>2</sup> gleich oder verschieden ist und für ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht und
- a, b und c jeweils für eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht und a + b + c ungleich 0 ist, aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist,
- sowie gegebenenfalls
- e) eine Organometallverbindung der Formel III



worin

- M<sup>3</sup> ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,
- R<sup>6</sup> gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyl-aryl-Gruppe bedeutet,



Beispiele für Lewis-Basen der Formel (I) sind

X

yl)amin, N-Methyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Methyl-bis(2-propylpentyl)amin, N-Methyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Methyl-bis(dimethylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-diisopropylamin, N-Ethyl-bis(2-butyl)amin, N-Ethyl-bis(isobutyl)amin, N-Ethyl-bis(2-pentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-pentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylbutyl)amin, N-Ethyl-dicyclopentylamin, N-Ethyl-bis(2-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-hexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylbutyl)amin, N-Ethyl-dicyclohexylamin, N-Ethyl-bis(2-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-heptyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(5-methylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(3-ethylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(2-propylbutyl)amin, N-Ethyl-bis(cycloheptyl)amin, N-Ethyl-bis(methylcyclohexyl)amin, N-Ethyl-di(benzyl)amin, N-Ethyl-bis(2-octyl)amin, N-Ethyl-bis(3-octyl)amin, N-Ethyl-bis(4-octyl)amin, N-Ethyl-bis(2-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(3-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(4-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(5-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(6-methylheptyl)amin, N-Ethyl-bis(2-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(3-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(4-ethylhexyl)amin, N-Ethyl-bis(2-propylpentyl)amin, N-Ethyl-bis(cyclooctyl)amin, N-Ethyl-bis(dimethylcyclohexyl)amin.

Besonders bevorzugte Basen sind zum Beispiel Benzylamin, N-Benzyl dimethylamin, N-Benzyl diethylamin, N-Benzylbutylamin, N-Benzyl tert.-butylamin, N-Benzyl-N,N-dimethylethylendiamin, N-Benzylethylendiamin, N-Benzylisopropylamin, N-Benzylmethylamin, N-Benzylethylamin, N-Benzyl-1-phenylethylamin, N-Benzyl-2-phenylethylamin, oder N-Benzylpiperazin.

Der Träger ist ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff. Bevorzugt enthält der Träger mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Alumosilicate, Zeolithe, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO, ThO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, oder Mischoxide, insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid und/oder Mg/Al-Mischoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z. B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

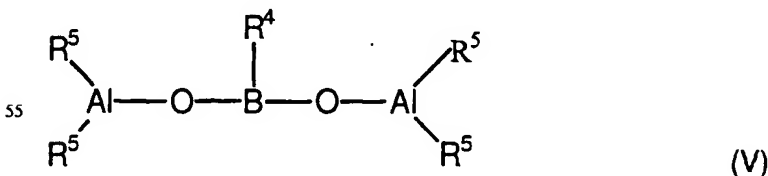
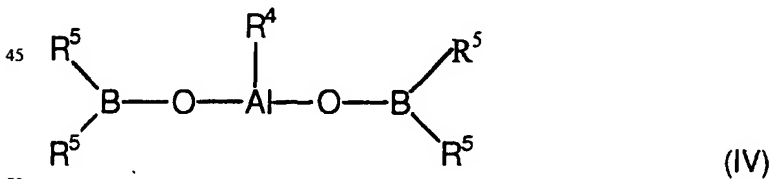
Der Träger weist eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt von 150 bis 500 m<sup>2</sup>/g auf. Die mittlere Partikelgröße des Trägers beträgt 1 bis 500 µm, bevorzugt 5 bis 350 µm, besonders bevorzugt 10 bis 200 µm.

Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g, bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g. Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers ist abhängig von der Nachbehandlung und kann irregulär oder sphärisch sein. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält als kokatalytisch wirkende chemische Verbindung eine Elementorganische Verbindung, die Einheiten der Formel (II) enthält. Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (II), bei denen M<sup>2</sup> für Bor oder Aluminium steht.

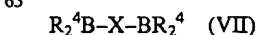
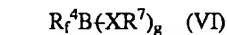
Die Einheiten der Formel (II) enthaltende Verbindung kann als Monomer oder als lineares, cyclisches oder käfigartiges Oligomer vorliegen. Es können auch zwei oder mehr chemische Verbindungen, welche Einheiten der Formel (II) enthalten durch Lewis-Säure-Base Wechselwirkungen oder Kondensationsreaktionen untereinander Dimere, Trimere oder höhere Assoziate bilden.

Bevorzugte kokatalytisch wirkende Elementorganische Verbindungen gemäß d) entsprechen den Formeln (IV) und (V),

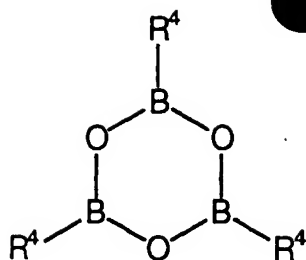


worin R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

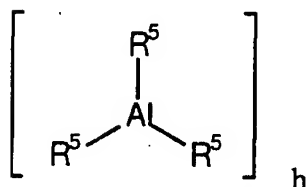
Als bevorzugte kokatalytisch wirkende Elementorganische Verbindungen sind darüber hinaus allgemein Verbindungen anzusehen, die durch die Umsetzung mindestens einer Verbindung der Formel (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (IX) entstehen.



(VIII)



(IX)



worin  $R^7$  ein Wasserstoffatom oder eine borfreie  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl sein kann und worin  $R^4$  und  $R^5$  die gleiche Bedeutung wie unter Formel (II) haben.

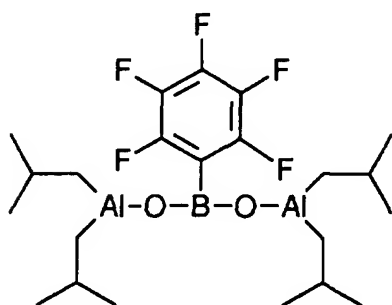
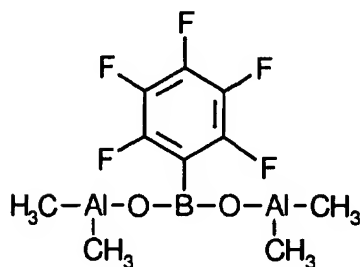
X ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Aryl ist,

f eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist

g eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wobei  $z + y$  ungleich 0 sind,

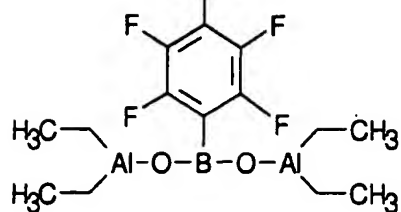
h eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Beispiele für die kokatalytisch wirkenden Verbindungen der Formeln (IV) und (V) sind



5

10



15

20

25

30

35

40

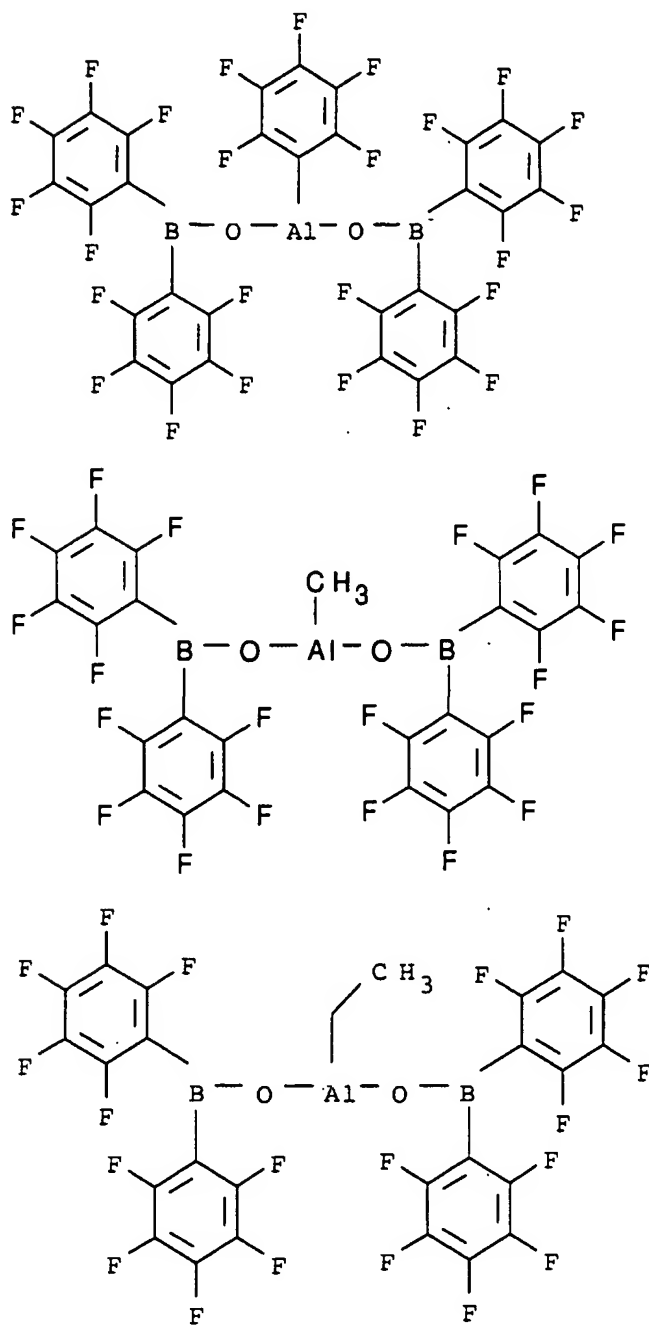
45

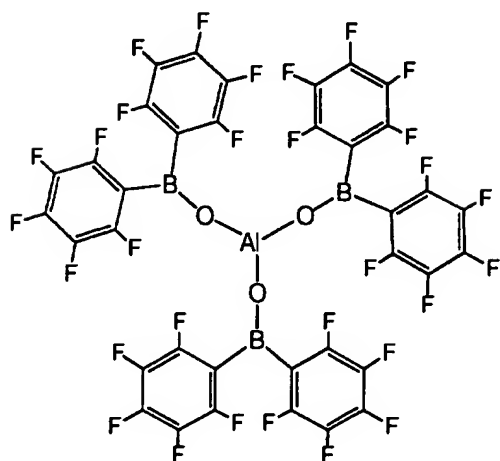
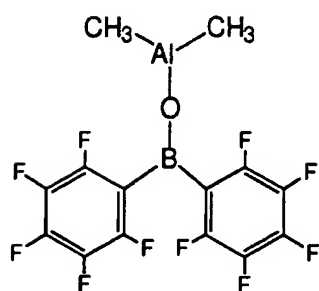
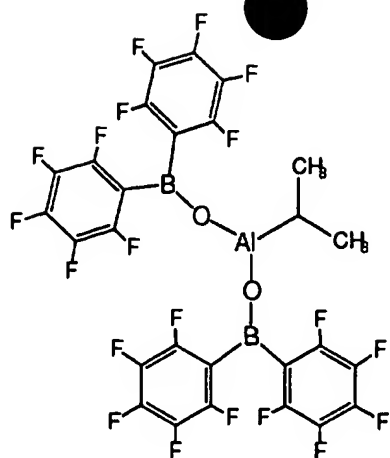
50

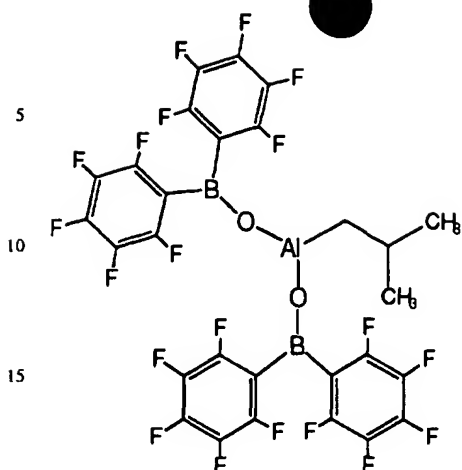
55

60

65





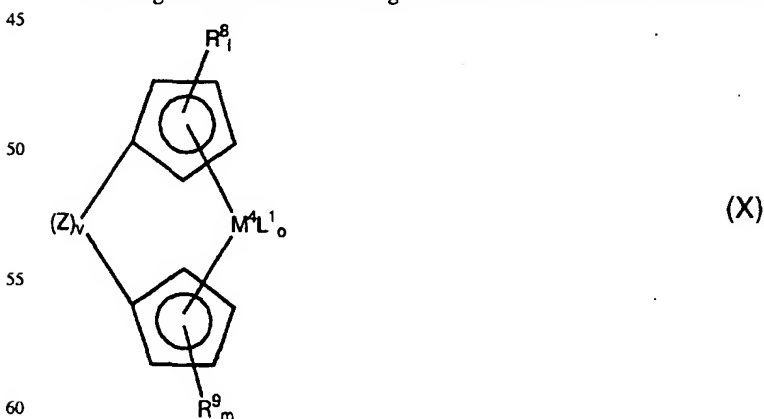


Bei den Organometallverbindungen der Formel (III) handelt es sich vorzugsweise um neutrale Lewissäuren worin  $M^4$  für Lithium, Magnesium und/oder Aluminium, insbesondere Aluminium, steht. Beispiele für die bevorzugten Organometall-Verbindungen der Formel (III) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorphenylalan und o-Tolylalan.

Die im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem enthaltenen Metallocenverbindungen können z. B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie beispielsweise in EP-A-0,129,368, EP-A-0,561,479, EP-A-0,545,304 und EP-A-0,576,970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die beispielsweise in EP-A-0,416,815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie beispielsweise in EP-A-0,632,063 beschrieben, p-Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie beispielsweise in EP-A-0,659,758 beschrieben oder  $\pi$ -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0,661,300 beschrieben.

Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in denen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-Liganden enthält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. und IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z. B. bei D. H. McConville, et al. Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D. H. McConville, et al. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z. B.  $Ni^{2+}$  oder  $Pd^{2+}$  Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6424 und, Brookhart et al. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 beschrieben werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyridyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z. B.  $Co^{2+}$  oder  $Fe^{2+}$  Komplexe), wie sie bei Brookhart et al. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al. Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben werden, einsetzen. Weiterhin können Metallocenverbindungen eingesetzt werden, deren komplexierender Ligand Heterocyclus enthält. Beispiele hierfür sind in WO 98/22486 beschrieben.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel (X),



worin

$M^4$  ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder  $SiR_3$  sind, worin R gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluoraryl,  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl oder  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenyl sind, oder  $R^9$  sind eine  $C_1$ - $C_{30}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{25}$ -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl,  $C_2$ - $C_{25}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{15}$ -Alkylalkenyl,  $C_6$ - $C_{24}$ -Aryl,  $C_4$ - $C_{24}$ -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl,  $C_7$ -



C<sub>30</sub>-Arylalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Heteroalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl, C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylheteroaryl, fluorhaltiges C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Arylalkyl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R<sup>9</sup> können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R<sup>9</sup> und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR<sub>3</sub> sind, worin R gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl oder C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl sind, oder R<sup>9</sup> sind eine C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C<sub>2</sub>-C<sub>25</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylalkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>-Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl, fluorhaltiges C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-Alkyl, fluorhaltiges C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-Aryl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Arylalkyl, fluorhaltiges C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylaryl oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R<sup>9</sup> können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R<sup>9</sup> und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein kohlenstoffhaltiges oder ein kohlenstoff- und heteroatomhaltiges C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

l gleich 5 für v = 0, und l gleich 4 für v = 1 ist,

m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,

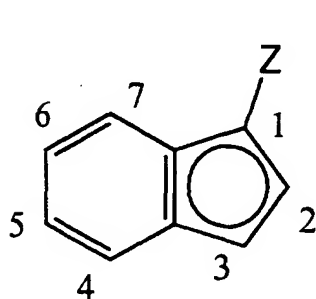
L<sup>1</sup> gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, ein Halogenatom, oder OR<sup>12</sup>, SR<sup>12</sup>, OSiR<sup>12</sup>, SiR<sup>12</sup>, PR<sup>12</sup> oder NR<sup>12</sup> bedeuten, worin R<sup>12</sup> ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe oder eine halogenierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-arylgruppe, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-alkylgruppe oder eine halogenierte C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe sind, oder L<sup>1</sup> sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluor-methansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,

o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

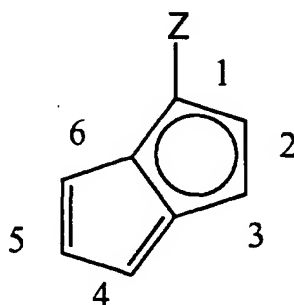
Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen MR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, worin M Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> gleich oder verschieden eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, CH(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ge, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)Si, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ge, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sn, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Si, CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder 2,2'-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R<sup>8</sup> und/oder R<sup>9</sup> ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (X), insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring, einen Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthaltenden Indenyl-analogen Heterocyclus oder einen Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff enthaltenden Pentalen-analogen Heterocyclus darstellen.



(XIa)



(XIb)

Die genannten Ringe sind bevorzugt substituiert, insbesondere [gemäß der Nomenklatur in den Formeln (XIa) und (XIb)] in 2-, 4-, 2,4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten der genannten Ringe zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (X) können als reine racemische bzw pseudo-racemische oder reine meso bzw. pseudo-meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen bzw pseudo-racemischen Verbindung und einer meso bzw. pseudo-meso Verbindung verwendet werden. Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 5 Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-*t*-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 10 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 15 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methyl(phenyl)silandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 20 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 25 1,2-Ethandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,2-Ethandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 1,4-Butandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium  
 [4-( $\eta^5$ -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium  
 30 [4-( $\eta^5$ -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirkonium  
 [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan  
 [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium  
 [4-( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium  
 [4-( $\eta^5$ -3-*tert*-Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan  
 35 4-( $\eta^5$ -3=Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan  
 4-( $\eta^5$ -3=Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan  
 4-( $\eta^5$ -3=Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichloroti-  
 tan  
 4-( $\eta^5$ -3=tert-Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-( $\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium  
 40 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-dimethylsilyldichlorotitan  
 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiylchlorotitan-dichlorotitan  
 (Methylamido)-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-dimethylsilyldichlorotitan  
 (Methylamido)-(tetramethyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiylchlorotitan  
 (Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyldichlorotitan  
 45 Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid  
 Bis-(*n*-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid  
 Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid  
 Tetrachloro-[1-bis( $\eta^5$ -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- $\eta^5$ -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- $\eta^5$ 9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium  
 50 Tetrachloro-[2-bis( $\eta^5$ -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-( $\eta^5$ -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-( $\eta^5$ -9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-zirkonium  
 Tetrachloro-[1-bis( $\eta^5$ -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-( $\eta^5$ -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-( $\eta^5$ -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 55 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 60 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 65 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl  
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl



5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

- Ethylidenbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimethyl  
 Ethylidenbis(2-n-propyl-4--phenyl)-indenyl)titaniumdimethyl  
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-teru-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)  
 5 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)  
 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titanbis(dimethylamid)  
 Methylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid  
 Methylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid  
 Beispiele sind des weiteren die Metallocene der obenstehenden Liste, die anstelle der Reste "dichlorid" die nachste-  
 10 henden Reste aufweisen:  
 monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat)  
 monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat)  
 monochloro-mono-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat)  
 monochloro-mono-(2,6-di-sec.-butyl-phenolat)  
 15 monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat)  
 monochloro-mono-(2,3-di-methylphenolat)  
 monochloro-mono-(2,5-di-methylphenolat)  
 monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat)  
 monochloro-mono-(3,4-di-methylphenolat)  
 20 monochloro-mono-(3,5-di-methylphenolat)  
 monochloro-monophenolat  
 monochloro-mono-(2-methylphenolat)  
 monochloro-mono-(3-methylphenolat)  
 monochloro-mono-(4-methylphenolat)  
 25 monochloro-mono-(2-ethylphenolat)  
 monochloro-mono-(3-ethylphenolat)  
 monochloro-mono-(4-ethylphenolat)  
 monochloro-mono-(2-sec.-butylphenolat)  
 monochloro-mono-(2-tert.-butylphenolat)  
 30 monochloro-mono-(3-tert.-butylphenolat)  
 monochloro-mono-(4-sec.-butylphenolat)  
 monochloro-mono-(4-tert.-butylphenolat)  
 monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methylphenolat)  
 monochloro-mono-(4-isopropyl-3-methylphenolat)  
 35 monochloro-mono-(5-isopropyl-2-methylphenolat)  
 monochloro-mono-(5-isopropyl-3-methylphenolat)  
 monochloro-mono-(2,4-bis-(2-methyl-2-butyl)-phenolat)  
 monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenolat)  
 monochloro-mono-(4-nonylphenolat)  
 40 monochloro-mono-(1-naphtholat)  
 monochloro-mono-(2-naphtholat)  
 monochloro-mono-(2-phenylphenolat)  
 monochloro-mono-(tert. butoxid)  
 monochloro-mono-(N-methylanilid)  
 45 monochloro-mono-(2-tert.-butylanilid)  
 monochloro-mono-(tert.-butylamid)  
 monochloro-mono-(di-iso.-propylamid)  
 monochloro-mono-methyl  
 monochloro-mono-benzyl  
 50 monochloro-mono-neopentyl  
 hat.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch Umsetzung mindestens einer Lewis-Base der Formel (I) und mindestens einer Elementorganischen Verbindung, die aus Einheiten der Formel (II) aufgebaut ist, mit einem Träger. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension aus einem oder mehreren Metallocenverbindungen der Formel (X) und optional einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (III).

Die Aktivierung des Katalysatorsystems kann dadurch wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor durchgeführt werden. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben. Die Zugabe einer weiteren chemischen Verbindung, die als Additiv vor der Polymerisation zudosiert wird, kann zusätzlich von Vorteil sein.

60 Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das Trägermaterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol. Der Träger kann zuvor mit einer Verbindung der Formel (III) vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zu dieser Suspension gegeben, wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden. Die Reaktionslösung kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt mit mindestens einer co-katalytisch wirkenden Organobor-aluminiumverbindung, die aus Einheiten gemäß der Formel (II) aufgebaut ist, umgesetzt werden. Die Reaktionszeit liegt dabei zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit von zwischen 10 Mi-



nuten und 2 Stunden bevorzogen. Bevorzugt ist die Menge von 1 bis 4 Äquivalenten einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer kokatalytisch wirksamen Verbindung die gemäß der Formel (II) aufgebaut ist. Besonders bevorzugt ist die Menge von einem Äquivalent einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer kokatalytisch wirksamen Verbindung die gemäß der Formel (II) aufgebaut ist. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist eine metalloceniumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägermaterial bezeichnet. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert und mit einem der oben genannten Lösemittel gewaschen. Danach wird das modifizierte Trägermaterial im Hochvakuum getrocknet. Das modifizierte Trägermaterial kann nach dem Trocknen wieder resuspendiert werden und mit einer Verbindung der Formel (III) nachbehandelt werden. Die Verbindung der Formel (III) kann aber auch vor der Filtration und Trocknung des modifizierten Trägermaterials zugegeben werden.

Das Aufbringen einer oder mehrerer Metallocenverbindungen vorzugsweise der Formel (X) und einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (III) auf das modifizierte Trägermaterial geht vorzugsweise so vonstatten, daß eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (X) in einem oben beschriebenen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird und anschließend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (III), die vorzugsweise ebenfalls gelöst bzw. suspendiert ist, umgesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (X) und einer Organometallverbindung der (III) beträgt 100 : 1 bis  $10^{-4}$  : 1. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis 1 : 1 bis  $10^{-2}$  : 1. Das modifizierte Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisationsreaktor oder in einem Reaktionskolben in einem oben genannten Lösemittel vorgelegt werden. Anschließend erfolgt die Zugabe der Mischung aus einer Metallocenverbindung der Formel (X) und einer Organometallverbindung der Formel (III). Optional kann aber auch eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (X) ohne vorherige Zugabe einer Organometallverbindung der Formel (III) zu dem modifizierten Trägermaterial gegeben werden.

Die Menge an modifiziertem Träger zu einer Metallocenverbindung der Formel (X) beträgt vorzugsweise 10g : 1  $\mu\text{mol}$  bis  $10^{-2}$  g : 1  $\mu\text{mol}$ . Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (X) zu der geträgerten kokatalytisch wirkenden Elementorganische Verbindung, bestehend aus Einheiten der Formel (II), beträgt 100 : 1 bis  $10^{-4}$  : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis  $10^{-2}$  : 1.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reaktor entstehen zu lassen. Dadurch wird verhindert, daß beim Einschleusen des luftempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung eintritt.

Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein, bevorzugt werden Olefine der Formel  $R^a-CH=CH-R^b$  polymerisiert, worin  $R^a$  und  $R^b$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder  $R^a$  und  $R^b$  mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylidennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren  $C_3$ - $C_{20}$ -1-Olefinen, insbesondere Propylen, und/oder einem oder mehreren  $C_4$ - $C_{20}$ -Diene, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von  $-60$  bis  $300^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt 30 bis  $250^\circ\text{C}$ , durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischem Medium durchgeführt werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt im Polymerisationssystem gebildet werden oder es kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten und/oder zwei oder mehr verschiedene kokatalytisch wirksame Elementorganische Verbindungen.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen angewendet.

Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.



Vor Zugabe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems bzw. vor Aktivierung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems im Polymerisationssystem kann zusätzlich eine Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triocetylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 200 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M<sup>1</sup>-Verhältnis klein gewählt werden.

Weiterhin kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv wie ein Antistatikum verwendet werden z. B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Olefinpolymers. Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearylthranilsäure, die in DE-A-3,543,360 beschreiben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z. B. Isopropanol, C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>- Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A-0,107,127 angegeben.

Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Antranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis® 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO<sub>2</sub> sowie Dec-1-en oder ASA®-3 der Fa. Shell und Atmer 163 der Fa. ICI können ebenfalls verwendet werden.

Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Isopropanol, Stadis® 450 und Atmer 163 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metallocenumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z. B. der Formel (X) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die eigentliche Polymerisation wird vorzugsweise in flüssigen Monomer (bulk) oder in der Gasphase durchgeführt.

Das Antistatikum kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt zur Polymerisation zudosiert werden. Zum Beispiel ist eine bevorzugte Verfahrensweise die, daß das geträgerte Katalysatorsystem in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Alkane wie Heptan oder Isododekan, resuspendiert wird. Anschließend wird es unter Rühren in den Polymerisationsautoklav zugegeben. Danach wird das Antistatikum zudosiert. Die Polymerisation wird bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C durchgeführt. Eine weitere bevorzugte Verfahrensweise ist, daß das Antistatikum vor Zugabe des geträgerten Katalysatorsystems in den Polymerisationsautoklav zudosiert wird. Anschließend wird das resuspendierte geträgerte Katalysatorsystem unter Rühren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100°C zudosiert. Die Polymerisationszeit kann im Bereich von 0,1 bis 24 Stunden. Bevorzugt ist eine Polymerisationszeit im Bereich von 0,1 bis 5 Stunden.

Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren treten keine Reaktorbeläge auf, es bilden sich keine Agglomerate und die Produktivität des eingesetzten Katalysatorsystems ist hoch. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere zeichnen sich durch eine enge Molekulargewichtsverteilung und gute Kornmorphologie aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schienk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

#### Beispiel 1

##### Synthese von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran

10 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 20 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C werden zu dieser Lösung 2,1 g Pentafluorboronsäure (10 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur (RT). Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0,1 M bezogen auf Bor) von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran in Toluol.

#### Beispiel 2

##### Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C werden zu dieser Lösung 6,92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 0,5 Stunden bei -10°C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan in Toluol.

#### Beispiel 3

##### Umsetzung von Tris(pentafluorphenyl)boran und Bis(pentafluorphenyl)borinsäure mit Trimethylaluminium

5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt. Bei -10°C wird zu dieser Lösung eine Mischung aus 6,92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) und 5,12 g Tris(pentafluorphenyl)boran



(10 mmol) in 50 ml Toluol 5 Minuten zugetropft. Es wird 0,5 h Stunden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die leicht trübe, hellgelbe Lösung wird über eine G4-Fritte filtriert. Es resultiert eine klare, hellgelbe toluolische Lösung.

## Beispiel 4

5

## Trägerung von Bis(dimethylalumoxy)pentafluorphenylboran

2 g  $\text{SiO}_2$  (PQ MS3030, vorbehandelt bei  $140^{\circ}\text{C}$ , 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,6 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt und über einen Tropftrichter 50 ml der im Beispiel 1 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 3,03 g eines weissen Trägermaterials.

## Beispiel 5

15

## Trägerung von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylan

2 g  $\text{SiO}_2$  (PQ MS3030, vorbehandelt bei  $140^{\circ}\text{C}$ , 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,48 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt und über einen Tropftrichter 40 ml der im Beispiel 2 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,01 g eines weissen Trägermaterials.

## Beispiel 6

25

## Trägerung der Reaktionsmischung aus Beispiel 3

2 g  $\text{SiO}_2$  (PQ MS3030, vorbehandelt bei  $140^{\circ}\text{C}$ , 10 mbar, 10 Std.) werden in 30 ml Toluol suspendiert und bei Raumtemperatur 0,48 ml N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben. Es wird auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt und über einen Tropftrichter 40 ml der im Beispiel 3 hergestellten Lösung zugetropft. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 3 Stunden nach. Die Suspension wird anschließend filtriert und mit Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es resultieren 4,5 g eines weissen Trägermaterials.

## Beispiel 7

35

## Herstellung des Katalysatorsystems 1

Zu 5,8 mg Dimethylsilyldiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl (10  $\mu\text{mol}$ ) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,5 g des im Beispiel 4 hergestellten Trägers gegeben. Die Suspension wird kurz gerührt und anschließend werden 0,01 ml Trimethylaluminium (TMA) (2M in Toluol, 20 :mol) zugegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbenes, freifließendes Pulver.

## Beispiel 8

45

## Herstellung des Katalysatorsystems 2

Zu 7 mg Dimethylsilyldiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid (10  $\mu\text{mol}$ ) in 5 ml Toluol werden 40 Minuten mit 0,02 ml TMA (2M in Toluol, 40 :mol) gerührt. Anschließend werden bei Raumtemperatur 0,44 g des im Beispiel 5 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbenes, freifließendes Pulver.

## Beispiel 9

55

## Herstellung des Katalysatorsystems 3

Zu 3,3 mg Dimethylsilyldiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenylindenyl)zirkonium-dimethyl (5  $\mu\text{mol}$ ) in 3 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 0,2 g des im Beispiel 6 hergestellten Trägers gegeben. Die Katalysatorlösung wird 1 Stunde gerührt und danach das Lösemittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Es resultiert ein orange farbenes, freifließendes Pulver.

## Beispiel 10

## Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 1

65

Ein trockener 2l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml Triisobutylaluminium (TIBA) (20%ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt.





Anschließend wird das im Beispiel 7 hergestellte Katalysatorsystem 1 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 160 g Polypropylen-Pulver (PP). Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 28 kg PP/g Metallocen × h.

## Beispiel 11

## Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 2

Ein trockener 2 l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20%ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 8 hergestellte Katalysatorsystem 2 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 255 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 36 kg PP/g Metallocen × h.

## Beispiel 12

## Polymerisation mit dem Katalysatorsystem 3

Ein trockener 2 l-Reaktor wird zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 1,5 l flüssigem Propylen befüllt. Dazu werden 3 ml TIBA (20%ig in Varsol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das im Beispiel 9 hergestellte Katalysatorsystem 2 in 20 ml Heptan resuspendiert eingespritzt und mit 15 ml Heptan nachgespült. Das Reaktionsgemisch wird auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt und 1 Stunde polymerisiert. Gestoppt wird die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 145 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität beträgt 44 kg PP/g Metallocen × h.

## Patentansprüche

## 1. Katalysatorsystem enthaltend

- a) mindestens ein Metallocen,
- b) mindestens eine Lewis-Base der Formel I,



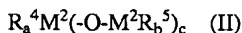
worin

M<sup>1</sup> für ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente steht,

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl-, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenaryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl- oder C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> über C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können, wobei mindestens ein Rest R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> kein Wasserstoffatom oder keine lineare Alkylkette darstellt und wobei die Verbindungen Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Methyl-diphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-Dimethylanilin, Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Tri-p-tolylphosphin, Diphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin, Trimethylphosphite, 1,9-N,N,N,N-tetramethyl-1,8-naphthalenediamine, Chinolin, Decyl-di(methyl)amin, Dodecyl-di(methyl)amin, Tetradecyl-di(methyl)amin, Hexadecyl-di(methyl)amin, Octadecyl-di(methyl)amin, Eicosyl-di(methyl)amin, Methyl-di(decyl)amin, Methyl-di(dodecyl)amin, Methyl-di(tetradecyl)amin, Ethyl-di(hexadecyl)amin, Methyl-di(octadecyl)amin, Methyl-di(eicosyl)amin, Decyl-di(n-butyl)amin, Methyl-di(decyl)amin, Dodecyl-di(decyl)amin, Octadecyl-di(decyl)amin, N, N-Didodecylanilin, N-methyl-N-dodecylanilin, N,N-di(octadecyl)(2,4,6-trimethylanilin)amin, Cyclohexyl-di(dodecyl)amin, Methyl-di(dodecyl)amin, Di(i-propyl)amin, Dicyclohexylamin ausgenommen sind,

c) mindestens einen Träger,

d) mindestens eine Elementorganische Verbindung, die aus Einheiten der Formel II



worin

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Halogenaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryloxy, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenarylalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Halogenalkylaryl sind oder R<sup>4</sup> kann eine -OSiR<sub>3</sub>-Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie R<sup>5</sup> haben,

M<sup>2</sup> gleich oder verschieden ist und für ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente

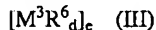




steht und

a, b und c jeweils für eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht und  $a + b + c$  ungleich 0 ist, aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist.

2. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bestandteil e) eine Organometallverbindung der Formel III



worin

$M^3$  ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist,

$R^6$  gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Aryl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Aryl-alkyl oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkyl-aryl-Gruppe bedeutet,

d eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

e ist eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist,

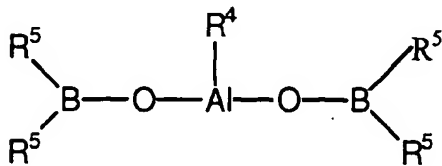
enthält.

3. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Lewis-Base der Formel (I), worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_{20}$ -Halogenalkyl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Aryl-,  $C_6$ - $C_{40}$ -Halogenaryl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl- oder  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl-Gruppe stehen, wobei gegebenenfalls zwei Reste oder alle drei Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  über  $C_2$ - $C_{20}$ -Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können und wobei mindestens ein Rest  $R^1$ ,  $R^2$  oder  $R^3$  für einen Rest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen der aromatische Gruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, und/oder Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe P, O, S, N enthalten kann, steht, bevorzugt steht mindestens ein Rest  $R^1$ ,  $R^2$  oder  $R^3$  für eine Alkyl-Aryl-Gruppe, insbesondere für eine benzyllische Gruppe, eingesetzt wird.

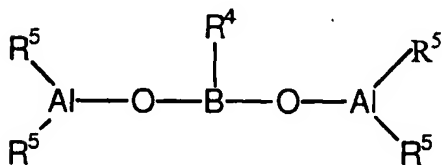
4. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein poröser anorganischer oder organische Feststoff eingesetzt wird.

5. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Elementorganische Verbindung der Formel (II) bei der  $M^2$  für Bor oder Aluminium steht eingesetzt wird.

6. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Elementorganische Verbindung der Formel (IV) und/oder (V)



(IV)

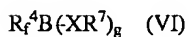


(V)

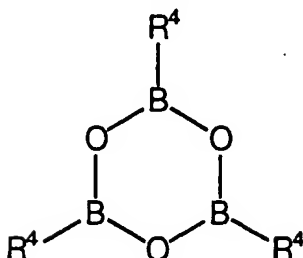
worin

$R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-,  $C_1$ - $C_{20}$ -Halogenalkyl-,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl-,  $C_6$ - $C_{20}$ -Halogenaryl-,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryloxy,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenarylalkyl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl-,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenalkylaryl- sind oder  $R^4$  kann eine  $-OSiR_3$ -Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie  $R^5$  haben.

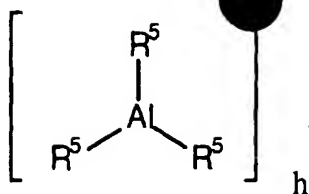
7. Katalysatorsystem gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine Elementorganische Verbindung die das Umsetzungsprodukt der Umsetzung mindestens einer Verbindung der Formel (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) mit mindestens einer Verbindung der Formel (IX)



(VIII)



(IX)



10 worin

$R^7$  ein Wasserstoffatom oder eine borfreie  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl sein kann,

$R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, insbesondere  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{20}$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Halogenaryl,  $C_6$ - $C_{20}$ -Aryloxy,  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenarylalkyl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl,  $C_7$ - $C_{40}$ -Halogenalkylaryl sind oder  $R^4$

15 kann eine  $-OSiR_3$ -Gruppe sein, worin R gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung wie  $R^5$  haben,

X ist gleich ein Element der VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest wie  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Aryl ist,

f eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist

20 g eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wobei z + y ungleich 0 sind,

h eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

eingesetzt wird.

8. Verwendung des Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Polyolefinen, insbesondere von Homo- oder Copolymeren des Polypropylens.

25 9. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart mindestens eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 erfolgt.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**